

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-147148

(43)Date of publication of application : 21.05.2003

(51)Int.Cl. C08L 33/12
 B29C 41/12
 C08J 5/18
 C08K 3/22
 C08L 43/04
 // B29K 33:04
 B29L 7:00

(21)Application number : 2001-346398

(71)Applicant : UNIV NIHON

(22)Date of filing : 12.11.2001

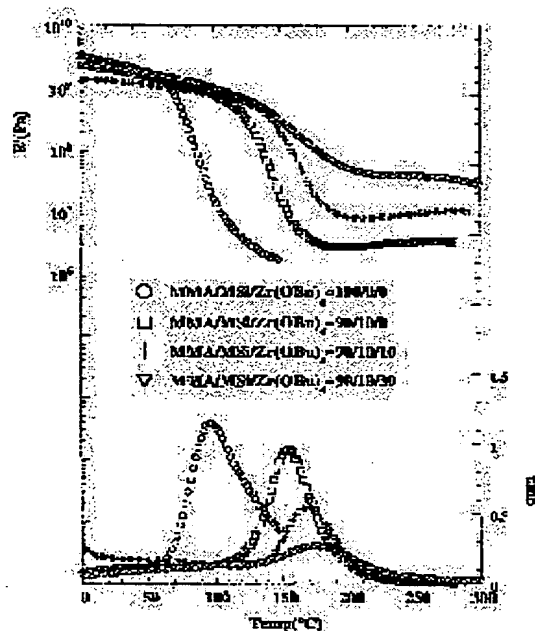
(72)Inventor : KURITA KIMIO
 SHIMIZU SHIGERU

(54) POLYMETHYL METHACRYLATE/ZIRCONIA HYBRID FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide polymethyl methacrylate/zirconia hybrid keeping the excellent transparency of a polymethyl methacrylate.

SOLUTION: The hybrid film of a methyl methacrylate copolymer and zirconia is provided.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-147148

(P 2003-147148 A)

(43) 公開日 平成15年5月21日 (2003. 5. 21)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 08 L 33/12		C 08 L 33/12	4F071
B 29 C 41/12		B 29 C 41/12	4F205
C 08 J 5/18	C E Y	C 08 J 5/18	4J002
C 08 K 3/22		C 08 K 3/22	
C 08 L 43/04		C 08 L 43/04	
審査請求 未請求 請求項の数 3		O L	(全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-346398 (P2001-346398)

(22) 出願日 平成13年11月12日 (2001. 11. 12)

(71) 出願人 899000057

学校法人 日本大学

東京都千代田区九段南四丁目8番24号

(72) 発明者 栗田 公夫

東京都千代田区九段南四丁目8番24号 学
校法人 日本大学内

(72) 発明者 清水 繁

東京都千代田区九段南四丁目8番24号 学
校法人 日本大学内

(74) 代理人 100066692

弁理士 浅村 皓 (外3名)

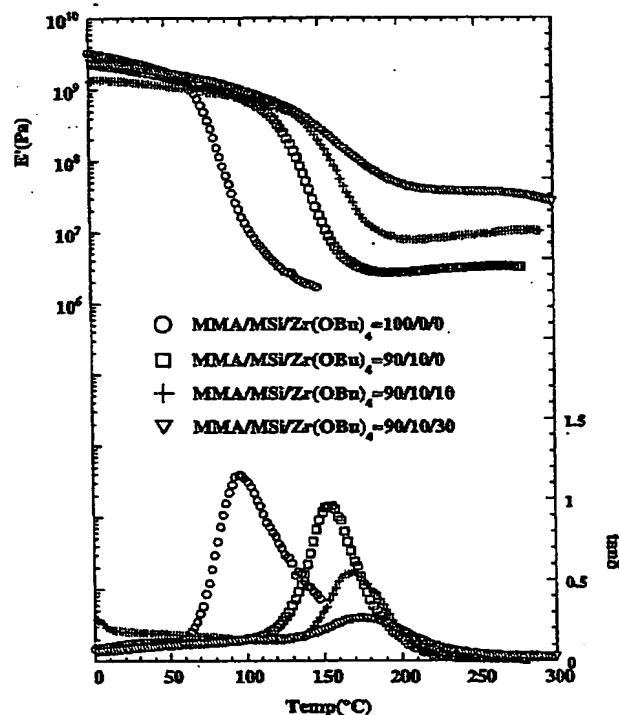
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリメタクリル酸メチル/ジルコニアハイブリッドフィルム

(57) 【要約】

【課題】 ポリメタクリル酸メチルの優れた透明性を維持しながらジルコニアを含有させ、ジルコニアの特性を発揮させる手段を提供すること。

【解決手段】 ポリメタクリル酸メチルコポリマー—ジルコニアハイブリッドフィルム。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリメタクリル酸メチルコポリマー—ジルコニアハイブリッドフィルム。

【請求項2】 ポリメタクリル酸メチルコポリマーがメタクリル酸メチルと3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランとのコポリマーである請求項1に記載のハイブリッドフィルム。

【請求項3】 ソルーゲル法で請求項1又は2に記載のハイブリッドフィルムを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリメタクリル酸メチルコポリマー—ジルコニアハイブリッドフィルムに関する。また本発明は、ポリメタクリル酸メチルコポリマーがメタクリル酸メチルと3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランとのコポリマーである該ハイブリッドフィルムに関する。さらに本発明は、ソルーゲル法で該ハイブリッドのフィルムを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリメタクリル酸メチルは、透明性が良く靱性に優れているために有機ガラス等として広く活用されている。また、ジルコニアは硬く脆いが高屈折率のため紫外線防御効果を有することにより、添加剤として有用である。そこで、有機ガラス等における硬さや紫外線防御性の要望に応えるために、ポリメタクリル酸メチルにジルコニアを含有させて硬さと紫外線防御効果とを付与することが考えられるが、両者の屈折率が大きく異なるので、ポリメタクリル酸メチルの優れた透明性を維持しながらジルコニアを含有させることは容易ではない。優れた光学特性を持つ（メタ）アクリル系ポリマーをSiO₂系3次元微細構造体中に均一に分散させた透明で光学特性に優れたレンズ用無機・有機ハイブリッド材料も提案されているが、ジルコニアの前記特性にはまことに捨てがたいものがある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、ポリメタクリル酸メチルの優れた透明性を維持しながらジルコニアを含有させ、ジルコニアの特性を発揮させる手段を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、ソルーゲル法によりポリメタクリル酸メチルコポリマー—ジルコニアハイブリッドフィルムを調製するとポリメタクリル酸メチルコポリマーとジルコニアとの両方の特性を保持させることができ、そのフィルムの光学特性、物性が極めて優れたものとなることを見出した。ポリメタクリル酸メチル単独重合体ではハイブリッドフィルム調製に不向きであり、そこでポリメタクリル酸メチルコポリマーを用いることが肝要である。本発明により得られるポリメ

タクリル酸メチルコポリマー—ジルコニアハイブリッドフィルムは、光学特性、物性が共に優れているが、とりわけ透明性、紫外線防御効果を併せ持つ点は注目に値するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】透明性が良く靱性に優れているポリメタクリル酸メチルに、ポリメタクリル酸メチルの優れた透明性を維持しながら、硬くて紫外線防御効果を有するジルコニアを複合含有させて、ポリメタクリル酸メチルに硬さと紫外線防御効果とを付与するという本発明の課題を、以下に示すとおり、ソルーゲル法によりポリメタクリル酸メチルコポリマー—ジルコニアハイブリッドフィルムを調製することで解決できることがわかった。その場合ポリメタクリル酸メチル単独重合体ではハイブリッドフィルム調製に不向きであり、ポリメタクリル酸メチルコポリマーを用いることが肝要である。

【0006】共重合モノマーとしては、メタクリル酸メチル(MMA)と共重合可能な種々のモノマーが使用可能であるが、好ましくはメタクリル系モノマー、さらに好ましくはSi含有メタクリル系モノマー、最も好ましくは3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン(MSi)が挙げられる。

【0007】メタクリル酸メチル(MMA)と共重合モノマーとのモル比は、好ましくは99:1~80:20であるが、さらに好ましくは95:5~90:10である。

【0008】ジルコニアとしては種々の化合形態のものを使用可能であるが、特にジルコニウムテトラ-n-ブトキシドZr(Obu)₄が好ましい。複合含有させるジルコニアの量は、好ましくはポリメタクリル酸メチルコポリマーに対してZr(Obu)₄基準で2~50重量%であるが、さらに好ましくはポリメタクリル酸メチルコポリマーに対してZr(Obu)₄基準で5~20重量%である。

【0009】透明なハイブリッドフィルムの厚みは、好ましくは50~500μmであるが、さらに好ましくは100~300μmである。

【0010】モノマーであるメタクリル酸メチル(MMA)と共重合モノマーである3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン(MSi)とのモル組成を変えモル比を95:5と90:10等としてベンゼン等に仕込み、過酸化ベンゾイルを開始剤として加熱重合させる。

【0011】反応終了後、ヘキサン等に投入しコポリマーを回収する。反応物の確認は¹H・NMR測定とCPC測定、元素分析により行う。得られたコポリマーをテトラヒドロフラン等に溶解した後、ジルコニア成分としてジルコニウムテトラ-n-ブトキシドZr(Obu)₄をコポリマーに対して重量比を変えて混合し、触媒として1N塩酸を加えて攪拌してからシャーレ等に展開し、室温で1週間程度放置後、加熱下で真空乾燥させ、透明なハイブリッドフィルムを調製する。

【0012】紫外-可視(UV-VIS)分光光度測定により、

ジルコニアを含まないものは紫外線を透過するのに対し、ジルコニアを少量混合すると250nm以下の領域の紫外線をカットできることがわかる。ジルコニアの重量比の増加に伴いその領域はさらに広がる。

【0013】

【実施例】以下、本発明の実施例を示す。

【0014】コポリマーの合成

モノマーであるメタクリル酸メチル(MMA)と3-メタクロイルオキシプロピルトリメトキシシラン(MSi)とのモル比は、90:10とした。MMAとMSiとをベンゼンに仕込み、過酸化ベンゾイルを開始剤として、80℃で4時間重合させた。反応終了後、沈殿剤であるn-ヘキサン中に投入しコポリマー(MMA/MSi)を回収した。反応物の確認は¹H・NMR測定とGPC測定、元素分析により行った。

【0015】ハイブリッドの調製

得られたコポリマー3gをテトラヒドロフラン(THF)1.2モルに溶解した溶液に、ジルコニウムテトラ-n-ブトキシドZr(OBu)₄(日本曹達社製)1モルを14.8モルのTHFに溶解した溶液を加えて攪拌する(A溶液)。これとは別に触媒の1N-HClを7.4モルのTHFに溶解した溶液を用意するが、この際にはZr(OBu)₄:HClのモル比が1:0.03となるようにした(B溶液)。反応性が高いZr(OBu)₄は、水の直接添加で沈殿するので、加水分解に必要な水は1N-HClから供給した。A溶液にB溶液を加えて数分間激しく攪拌後、シランカップリング処理したシャーレに展開し、室温で1週間放置することによりゲル化させた。得られた透明フィルムを120℃で3日間真空中で熱処理して試料とした。フィルムの厚みは200μmであった。コポリマー(MMA/MSi=90:10)に対するZr(OBu)₄の複合量は、0、10、20、30重量%である。熱重量測定から求めたジルコニア量は、仕込量からの計算値とほぼ一致した。

【0016】物性測定

動的粘弾性測定には、アイティ計測制御社製DVA-220を用い、10Hz、昇温速度5℃/minで行った。紫外・可視(UV・VIS)分光光度測定には、島津製作所社製UV-2500PCを、屈折率測定には、アタゴ社製アッペ屈折計3T(ナトリウムD線:波長589nm)をそれぞれ用いた。

【0017】試験結果

UV・VIS測定

UV・VIS測定から、コポリマー及びZr(OBu)₄を複合したハイブリッドフィルムは、いずれも約250nm以下の紫外線をカットしたが、それ以外の可視光領域では高い透過率を示した。屈折率は、Zr(OBu)₄の複合量の増加とともに直線的に増加した。

【0018】動的粘弾性測定

動的粘弾性測定結果を、図1に示す。図1において、縦軸は貯蔵弾性率(Pa)及び損失正接tan δを表し、横軸は温度(℃)を表す。比較のために、PMMAフィルム(MMA/MSi/Zr(OBu)₄=100/0/0)の結果も示した。PMMAセグメントのミクロブラウン運動に基づく100℃付近の損失正接tan δピークは、コポリマーのMSi組成を10モル%にすると、約50℃高温側にシフトし、貯蔵弾性率E'にゴム状プラトー領域が現われる。これは、MSi側鎖のシラノール基同士の化学結合で網状構造を形成し、このシリカドメインがPMMAセグメントを束縛するためである。MSi組成一定で、Zr(OBu)₄を複合するとtan δピークは低くなり、ブロード化し高温側にシフトし、ゴム状プラトー領域のE'値は高くなり、耐熱性が増した。これは、Zr(OBu)₄を複合すると、反応性の高いZr(OBu)₄が加水分解、重縮合した後にジルコニア末端とMSi側鎖のシラノール基とが反応し、無機ドメインを形成し、このドメインが複合量の増加とともにより大きく成長する一方、PMMAの鎖長が一定であるので、セグメント運動を強く抑制するためと考えられる。

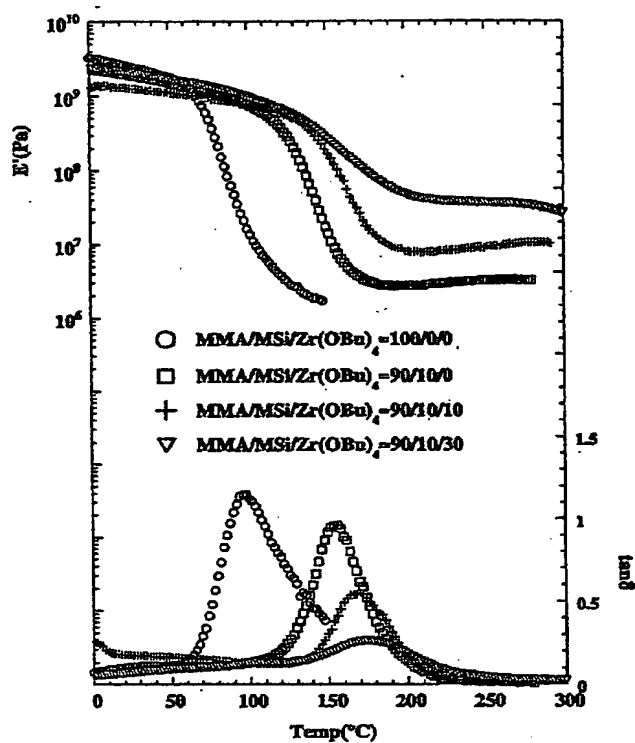
【0019】

【発明の効果】本発明によると、ポリメタクリル酸メチルの優れた透明性を維持しながらジルコニアを複合含有させ、ジルコニアの特性を発揮させたポリメタクリル酸メチル/ジルコニアハイブリッドフィルムが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ポリメタクリル酸メチルコポリマー-ジルコニアハイブリッドフィルムの動的粘弾性測定結果を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

// B 2 9 K 33:04

B 2 9 K 33:04

B 2 9 L 7:00

B 2 9 L 7:00

Fターム(参考) 4F071 AA33X AA76 AB18 AF30

BA03 BC01

4F205 AA21J AB16 AG01 GA06

GB01 GC06 GE02 GF02 GF24

4J002 BG061 DE096 FD206